

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-68192

(P2005-68192A)

(43) 公開日 平成17年3月17日(2005.3.17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C 08 F 220/26

C 08 F 220/26

2 H 0 0 6

C 08 F 290/06

C 08 F 290/06

2 H 0 4 8

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

4 J 0 2 7

G 0 2 B 5/23

G 0 2 B 5/23

4 J 1 0 0

G 0 2 C 7/10

G 0 2 C 7/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2003-208784 (P2003-208784)

(22) 出願日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県周南市御影町 1 番 1 号

(72) 発明者 竹中 潤治

山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 名郷 洋信

山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
クヤマ内

(72) 発明者 百田 潤二

山口県周南市御影町 1 番 1 号 株式会社ト
クヤマ内

Fターム(参考) 2H006 BE02

2H048 DA04 DA12 DA14 DA24

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 退色速度が速いという優れたフォトリソミック特性を示し、しかも硬度や耐熱性は実用的レベルであり、更にリムレス眼鏡に使用できる十分な耐穿孔加工強度をも兼ね備えたフォトリソミック性プラスチックレンズを提供する。

【解決手段】 (I) 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシボリエトキシフェニル)プロパンのような2つのフェニレン基が特定の基を介して結合した構造を有する特定の2官能モノマー、(II) トリメチロールプロパントリメタクリレートのような3官能以上の多官能重合性モノマー及び(III) フォトリソミック化合物を含有してなる重合硬化性組成物であって、当該重合硬化性組成物中に含まれる全重合性モノマーの総重量を基準とする前記成分(I) 及び前記成分(II) の含有量がそれぞれ10~80重量%及び1~15重量%である重合硬化性組成物。

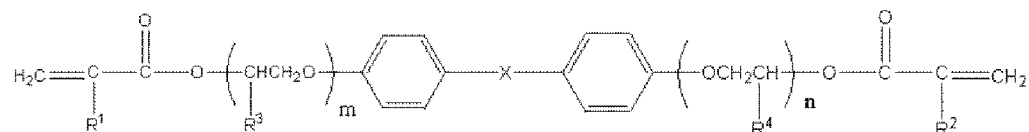
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I) 下記式

【化1】

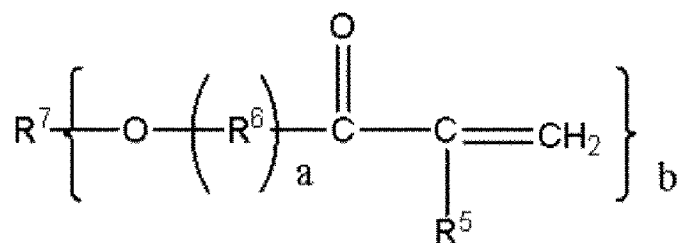


{式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、基-Xは-O-、-S-、-S(=O)₂-、-C(=O)-O-、-CH₂-、-CH=CH-又は-C(CH₃)₂-で表される基であり、m及びnはm+nが2～30となる整数である。}

で表される2官能重合性モノマー、

(II) 下記式

【化2】



{式中、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、基- R^6 -は-CH₂CH₂O-、-CH₂CH(CH₃)O-又は-C(=O)CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂O-で表される基であり、 R^7 は3～6価の有機残基であり、aは0～3の整数であり、bは3～6の整数である。}

で表される多官能重合性モノマー及び

(III) フォトクロミック化合物

を含有してなる重合硬化性組成物であって、当該重合硬化性組成物中に含まれる全重合性モノマーの総重量を基準とする前記成分(I)及び前記成分(II)の含有量がそれぞれ10～80重量%及び1～15重量%であることを特徴とする重合硬化性組成物。

【請求項2】

請求項1に記載の重合硬化性組成物を重合して得られる硬化体。

【請求項3】

高分子マトリックス中にフォトクロミック化合物が分散した成型体からなるプラスチック製フォトクロミック眼鏡レンズ基材であって、該レンズ基材におけるフォトクロミック化合物の退色半減期が該フォトクロミック化合物の溶液中における退色半減期の10倍以内であり、且つ以下に定義される引張り強度が15Kg f以上であることを特徴とするプラスチック製フォトクロミック眼鏡レンズ基材。

引張り強度： 眼鏡レンズ基材の重心又はその近傍を通り且つ該レンズ基材を横断する任意の直線とレンズ基材周縁との2つの交点からそれぞれ4mm内側の当該直線上の2点をそれぞれ中心として、該レンズ基材に直径2mmφの2つの穴をドリル加工により穿孔し、次いで得られた2つの穿孔に夫々直径1.6mmφのステンレス製の棒を貫通せしめた後にこれら2本の棒を夫々引張り試験機の上下のチャックに固定し、5mm/分の速度で引張り試験を行なったときの引張り強度。

【請求項4】

請求項3に記載のプラスチック製フォトリソミック眼鏡レンズ基材又は該基材に表面処理を施した表面処理基材からなるレンズおよび当該レンズを使用時に掛止させるためのアーム部材を具備することを特徴とする眼鏡。

【請求項5】

レンズが螺子孔を有し、当該レンズと前記アーム部材とが該レンズに螺子止めされた螺番を介して連結している請求項4に記載の眼鏡。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、優れたフォトリソミック特性と優れた強度特性を兼ね備えた新規なフォトリソミック硬化体を与える重合硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトリソミック眼鏡とは、太陽光のような紫外線を含む光が照射される屋外ではレンズが速やかに着色してサングラスとして機能し、そのような光の照射がない屋内においては退色して透明な通常的眼鏡として機能する眼鏡であり、特にプラスチック製のものは近年その需要が増大している。

【0003】

フォトリソミック性を有するプラスチック眼鏡レンズ（プラスチック製フォトリソミック眼鏡レンズ）の製造方法の一つとして、モノマーにフォトリソミック化合物を溶解させそれを重合させることにより直接フォトリソミックレンズを得る方法（以下、練り込み法という）が知られている。該方法は、フォトリソミック性の付与をレンズ成形と同時に行なうものであり、一旦レンズを成形してから後でフォトリソミック性を付与するための処理を行なう方法と比べて一段階でフォトリソミック性プラスチックレンズ又はレンズ基材（高分子マトリックス中にフォトリソミック化合物が均一に分散した成型体からなるプラスチック製フォトリソミックレンズ又はレンズ基材）が得られるという利点を有している。

【0004】

フォトリソミック性はフォトリソミック化合物が光エネルギーを吸収して可逆的な構造変化を起すことにより発現するのであるが、練り込み法で得られるフォトリソミック性プラスチックレンズにおいては、フォトリソミック化合物が硬化体マトリックス中に分散しているため、発色濃度や退色速度といったフォトリソミック特性に関してフォトリソミック化合物が本来有する特性を十分に発揮できないことが多い。これは、溶液中に比べてこのようなマトリックス中では自由空間が圧倒的に小さいため、このような構造変化が制約を受けやすいという理由によるもので、特に硬度及び耐熱性の高い硬化体マトリックスに高分子量のフォトリソミック化合物を分散させた場合にその傾向は顕著である。たとえば、プラスチックレンズ基材として汎用されている硬化体組成物に分子量300以上のフォトリソミック化合物を分散させた場合には、フォトリソミック化合物の退色半減期は大幅に長くなり（退色速度が大幅に遅くなり）、硬化体マトリックス中の退色半減期は溶液中の退色半減期の50倍以上になってしまうことがある。

【0005】

このような問題のない、即ち優れたフォトリソミック特性を有し硬度及び耐熱性が高いフォトリソミック性硬化体を与える硬化体組成物としては、（A）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以下である重合性モノマー、（B）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の重合性モノマー、（C）単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能の重合性モノマー及び（D）フォトリソミック化合物を含んでなる重合硬化性組成物（以下、従来組成物ともいう）が知られている（特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】

国際公開第01/05854号パンフレット

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来組成物は練り込み法でフォトクロミック性プラスチックレンズを製造する際の原料組成物として極めて有用なものであるが、該組成物を硬化させて得られた硬化体を最近流行しているリムレス眼鏡（使用時にレンズを掛止させるためのアーム部材と螺子孔を有するレンズとが、該レンズに螺子止めされた蝶番を介して連結された縁のない眼鏡）用に用いようとする場合には、ドリルを用いて穿孔加工する際に亀裂が入ったり、或いは穿孔加工時に特に問題がない場合でも固定されたアーム部材に負荷をかけると固定部のレンズが破損したりするという問題が発生することが明らかとなった。

【0008】

そこで、このような穿孔加工時或いは加工後の強度（以下、耐穿孔加工強度ともいう）が低下する原因を探るべく、上記従来組成物の組成比を検討した結果、特に、前述の単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の重合性モノマー（以下、多官能重合性モノマーともいう。）の添加量が多い場合には硬化体の耐穿孔加工強度が著しく低下することが判明した。このことから耐穿孔加工強度向上のためには多官能重合性モノマー量を減らせば良いが、多官能重合性モノマーの添加量を少なくしすぎると、優れたフォトクロミック特性を得ることが難しくなるといったトレードオフの関係が存在することが明らかとなった。

【0009】

そこで、本発明は、退色半減期が短い（退色速度が速い）という優れたフォトクロミック特性を示し、しかも硬度や耐熱性は実用的レベルであり、更にリムレス眼鏡に使用できる十分な耐穿孔加工強度をも兼ね備えたフォトクロミック性プラスチックレンズを提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の特性を満たすことのできる組成について詳細に検討を行った。その結果、重合硬化性組成物に含まれる前記多官能重合性モノマーの配合割合を特定の範囲とし、更に2官能重合性モノマーとして2つのフェニレン基が特定の基を介して結合した構造を有する特定のモノマーを特定量含むものを使用した場合には、上記の特性を満たすことができることを見出し、本発明を完成するに至った。

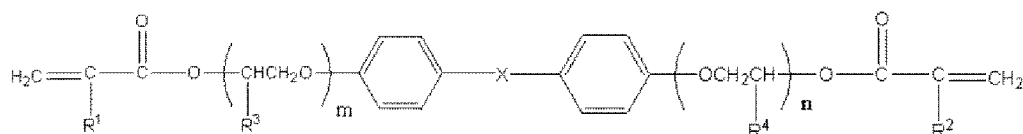
【0011】

即ち、本発明は、

(I) 下記式

【0012】

【化3】



【0013】

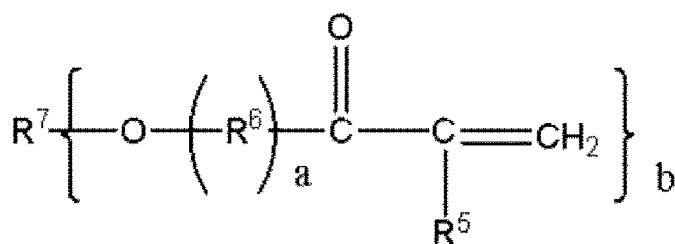
（式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、基-Xは-O-、-S-、-S(=O)₂-、-C(=O)-O-、-CH₂-、-CH=CH-又は-C(CH₃)₂-で表される基であり、m及びnはm+nが2～30となる整数である。）

で表される2官能重合性モノマー（以下、特定2官能モノマーともいう）、

(II) 下記式

【0014】

【化4】



【0015】

{式中、 R^5 は水素原子又はメチル基であり、基- R^6 -は- CH_2CH_2O -, - $CH_2CH(CH_3)O$ -又は- $C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2O$ -で表される基であり、 R^7 は3～6価の有機残基であり、 a は0～3の整数であり、 b は3～6の整数である。}

で表される多官能重合性モノマー（以下、特定多官能モノマーともいう）及び

(III) フォトクロミック化合物

を含有してなる重合硬化性組成物であって、当該重合硬化性組成物に含まれる全重合性モノマーの総重量を基準とする前記成分(I)及び前記成分(II)の含有量がそれぞれ10～80重量%及び1～15重量%であることを特徴とする重合硬化性組成物である。

【0016】

上記本発明の重合硬化性組成物は、次のような優れた特徴を有する硬化体を与える。即ち、硬化体中におけるフォトクロミック化合物の退色半減期が該フォトクロミック化合物の溶液中における退色半減期の10倍以内であり、且つ該硬化体の以下に定義される引張り強度が15Kgf以上、好ましくは20Kgf以上である硬化体を与える。

【0017】

ここで、退色半減期とは、後述する実施例で定義されるように、光照射してフォトクロミック化合物を発色状態にした後に光照射を止めたときに、前記最大波長における吸光度が発色時の1/2まで低下するのに要する時間を意味し、フォトクロミック特性のうち最も重要な特性のひとつである退色速度の指標となる値である。該基材中のフォトクロミック化合物の退色半減期が、溶液中の該フォトクロミック化合物の退色半減期の10倍以内、好ましくは7倍以内、特に好ましくは5倍以内であることは、優れたフォトクロミック特性を有することを意味する。なお、上記フォトクロミック化合物溶液の溶媒は特に限定されないが、基準となる溶媒としてエチレングリコールジメチルエーテルを挙げることができる。また、硬化体における退色半減期を絶対値で表せば、4分以内、好適には2分以内である。

【0018】

また、引張り強度とは、耐穿孔加工強度の指標となるものであり、厚さ1～5mmの、湾曲していてもよい盤状の試験片であって、その主表面の面積が10～40cm²である試験片の重心又はその近傍を通り且つ試験片を横断する任意の直線と基板周縁との2つの交点からそれぞれ4mm内側の当該直線上の2点をそれぞれ中心として、試験片に直径2mmφの2つの穴をドリル加工により穿孔し、次いで得られた2つの穿孔に夫々直径1.6mmφのステンレス製の棒を貫通せしめた後にこれら2本の棒を夫々引張り試験機の上下のチャックに固定し、5mm/分の速度で引張り試験を行なったときの引張り強度を意味する。なお、上記定義に示される引張り強度試験において、試験片の破壊は通常ドリル穿孔された孔の近傍で起こり、通常眼鏡レンズとして使用されるものに関しては、引張り強度は基材の形状には殆ど影響を受けない。また、通常の使用形態に加工される前及び後の眼鏡レンズの形状は及び大きさは上記試験片の範囲内であることから、上記引張り強度は

そのまま眼鏡レンズの耐穿孔加工強度の指標ともなる。但し、上記引張り強度を眼鏡レンズの耐穿孔加工強度の指標とする場合には、実際に使用する形状に加工した眼鏡レンズについてリムレスフレーム（即ち、蝶番と連結したアーム部材）を取り付けるときと同じかほぼ同じ位置となるように2つの孔の内の1つを穿孔し、引張り試験を行なうのが好適である。

【0019】

リムレス眼鏡に使用し得る引張り強度は、15Kgf以上、好ましくは20Kgf以上であり、引張り強度が15Kgf以上であることは、リムレス眼鏡のモニター使用において良好な結果を示すこと及び基材の任意の位置にドリル加工により直径2mmφの穴を2100rpmの回転数で激しく（目安として、1穴／1秒以内の速度で）穿孔した時に、大きなクラックが入らない（クラックの長さが0.4mm以内に収まる）ことに対応している。

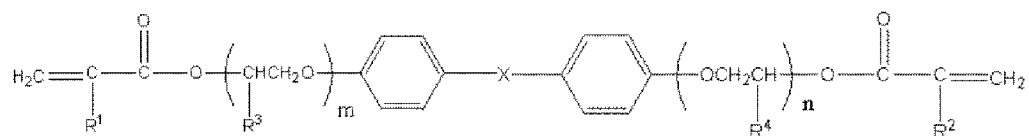
【0020】

【発明の実施の形態】

本発明においては、(I)下記式

【0021】

【化5】



【0022】

〔式中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基であり、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～2のアルキル基であり、基-Xは-O-、-S-、-S(=O)₂-、-C(=O)-O-、-CH₂-、-CH=CH-又は-C(CH₃)₂-で表される基であり、m及びnはm+nが2～30となる整数である。〕

で表される2官能重合性モノマー（特定2官能モノマー）を使用する。該特定2官能モノマーは、m+nが8未満の場合には、前記特許文献1に開示されている従来組成物における(C)成分、すなわち、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が60以上である2官能の重合性モノマーに含まれるモノマーであり、またm+nが8以上の場合には従来組成物における(A)成分、すなわち、単独重合したときに得られる重合体のLスケールロックウエル硬度が40以下である重合性モノマーに含まれるモノマーである。なお、ここでいうLスケールロックウエル硬度とは、JIS K7202に基づき決定される値であって、具体的には、硬化体試験片の表面に径6.350mmの剛球からなる圧子を用いて、基準荷重である10Kgfを加え、次に試験荷重である60Kgfを加え、再び基準荷重に戻したとき、前後2回の基準荷重における圧子の浸入深さの差h（単位mm）から、130-500hという計算式により求めた値である。

【0023】

前記該特定2官能モノマーを使用することにより、特に強度（靱性）に優れた硬化体を得ることができる。該特定2官能モノマーのうち、入手の容易さを考慮し、好適に使用できるものを具体的に例示すれば、2, 2-ビス〔4-（メタクリロイロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパン（m+nの平均値が2のもの）、同（m+nの平均値が2.6のもの）、同（m+nの平均値が4のもの）、同（m+nの平均値が10のもの）、同（m+nの平均値が30のもの）、2, 2-ビス〔4-（アクリロイロキシポリエトキシ）フェニル〕プロパン（m+nの平均値が4のもの）、2, 2-ビス〔4-（メタクリロイロキシポリプロポキシ）フェニル〕プロパン（m+nの平均値が4のもの）、同（m+nの平均値が10のもの）、ビス〔4-（メタクリロイロキシポリエトキシ）フェニル〕メタン（m+nの平均値が4のもの）、ビス〔4-（メタクリロイロキシポリエトキシ）フェニル〕スルホン（m+nの平均値が4のもの）等が挙げられる。これらは、単独のものを使用

しても良いし、2種類以上のものを混合して使用しても良い。

【0024】

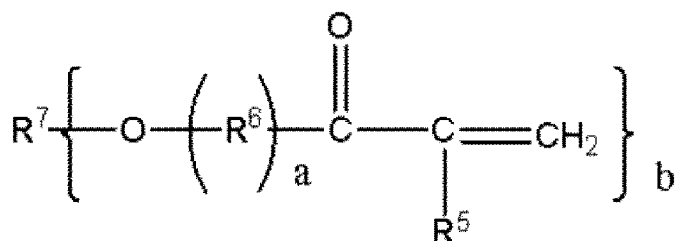
本発明の組成物における成分(I) (即ち、特定2官能モノマー)の含有量は、該組成物中に含まれる全重合性モノマーの総重量を基準として10～80重量%、好ましくは20～60重量%の範囲である必要がある。成分(I)の含有量が10重量%未満の場合には、リムレス眼鏡に必要とされる強度(靱性)が得られず、一方80重量%を超える場合には、組成物として見た場合においては粘度が高すぎて取り扱いが困難になるという問題を生じ、硬化体として見た場合においては構造が剛直すぎるためフォトクロミック化合物の分子運動が制限されて、満足できるフォトクロミック特性を得ることができなくなる(退色半減期が遅くなる)という問題を生じる。

【0025】

次に、本発明においては、(II)下記式

【0026】

【化6】



【0027】

{式中、 R^1 は水素原子又はメチル基であり、基 $-R^2-$ は $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 又は $-C(=O)CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ で表される基であり、 R^3 は3～6価の有機残基であり、 a は0～3の整数であり、 b は3～6の整数である。}

で表される多官能重合性モノマー(特定多官能モノマー)を使用する。該モノマーは、前記特許文献1に開示されている従来組成物における(B)成分、すなわち、単独重合したときに得られる重合体のJスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の重合性モノマーである。該モノマーを使用することにより、特に退色半減期に代表されるフォトクロミック特性に優れた硬化体を得ることができる。前記特定多官能モノマーのうち、入手の容易さを考慮し、好適に使用できるものを具体的に例示すれば、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリエチレングリコールトリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、カプロラクタン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、カプロラクタン変性ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、カプロラクタン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等を挙げることができる。これらは、単独のものを使用しても良いし、2種類以上のものを混合して使用しても良い。

【0028】

本発明の組成物における成分(II) (即ち、特定多官能モノマー)の含有量は、該組成物中に含まれる全重合性モノマーの総重量を基準として1～15重量%、好ましくは3～10重量%の範囲である必要がある。成分(II)の含有量が1重量%未満の場合には、十分なフォトクロミック特性が得られず、一方15重量%を超える場合には、リムレス眼

鏡に必要とされる強度(靱性)が得られない。なお、成分(I I)(即ち特定多官能モノマー)の好ましい含有量は、成分(I)(即ち、特定2官能モノマー)の含有量に依存し、成分(I)が40重量%未満の場合には、成分(I I)の含有量を1~10重量%とし、成分(I)の含有量が40重量%以上の場合には、成分(I I)の含有量を3~15重量%とすることにより、特にフォトクロミック特性と強度のバランスに優れた硬化体を得ることができる。

【0029】

本発明の重合硬化性組成物に含まれる重合性モノマー成分は、前記成分(I)及び(I I)以外の重合性モノマー成分(以下、他のモノマーともいう)を5~89重量%含有するが、当該他のモノマーとしてはLスケールロックウエル硬度が60以上である3官能以上の重合性モノマー(多官能重合性モノマー)以外のモノマーであれば公知のモノマーが何ら制限無く使用できる。例えば前記特許文献1(国際公開第01/05854号パンフレット)に開示されている硬化性組成物(従来組成物)で使用されている(A)成分および(C)成分(但し特定2官能モノマーは除く)として例示されている下記モノマーが好適に使用できる。

【0030】

即ち、(A)成分としては、平均分子量526のポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量360のポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量1000のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート、平均分子量375のポリプロピレングリコールメタクリレート、平均分子量430のポリプロピレングリコールメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、エチレングリコールグリシジルエーテル、プロピレングリコールグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート等が使用できる。

【0031】

また、(C)成分としては、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、ノナプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールビスグリシジルメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、1,9-ノニレングリコールジメタクリレート、ネオペンチレングリコールジメタクリレート等が使用できる。

【0032】

更にその他モノマーとしては、(A)成分および(C)成分以外の重合性モノマーとして、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、酒石酸ジアリル等の多価アリル化合物；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ベンジル等のアクリル酸エステル化合物及びメタクリル酸エステル化合物；スチレン、クロロスチレン、メチルスチレン、ビニルナフタレン、 α -メチルスチレンダイマー、ブロモスチレン、ジビニルベンゼン等のビニル化合物等も使用できる。

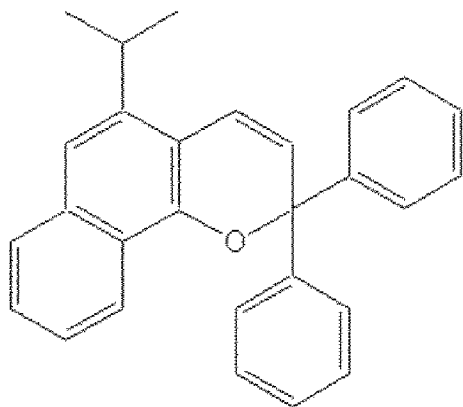
【0033】

本発明の重合硬化性組成物における成分(I I I)のフォトクロミック化合物としては、クロメン化合物、フルギミド化合物、スピロオキサジン化合物等の公知のフォトクロミック化合物が特に限定されず使用できるが、分子量が200以上、特に500以上の高分子量フォトクロミック化合物を用いたときに本発明の効果(特に硬化体としたときに良好なフォトクロミック特性を示すという効果)が顕著であることからこのようなフォトクロミック化合物を使用するのが好適である。これらフォトクロミック化合物の中でも、クロメン化合物は、フォトクロミック特性が他の系列の化合物よりも高く、又発色濃度、退色速度等も優れているため、特に好適に使用することができる。本発明で好適に使用できるフォトクロミック化合物を具体的に例示すれば、次のようなものを挙げるることができる。な

お、これら化合物は単独で使用することもできるが、通常は発色時の色調を調整するため1種若しくは2種以上の他のフォトクロミック化合物（下記化合物およびそれ以外のフォトクロミック化合物を含む）と併用することが多い。

【0034】

【化7】

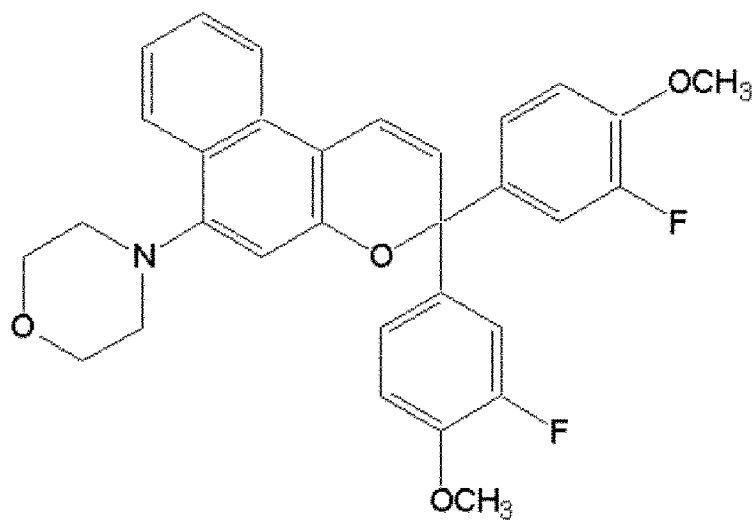


【0035】

分子量376

【0036】

【化8】

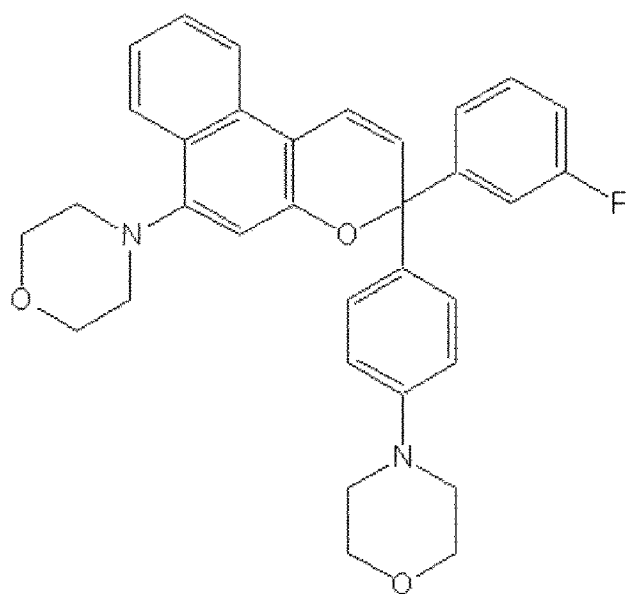


【0037】

分子量515

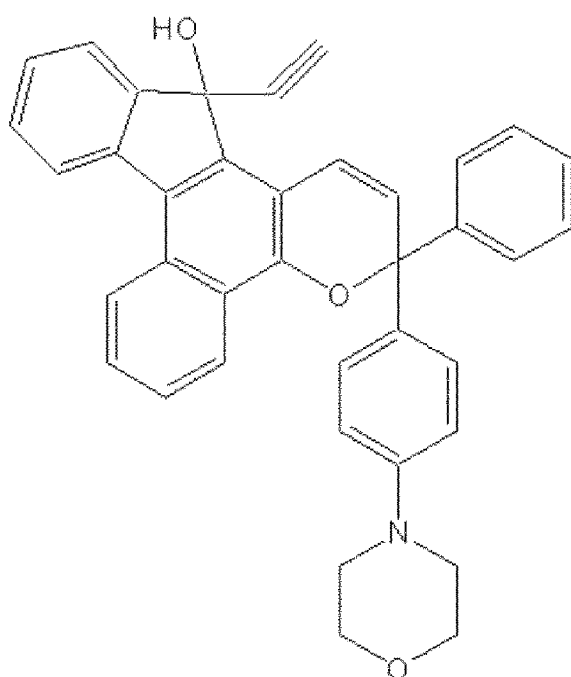
【0038】

【化9】



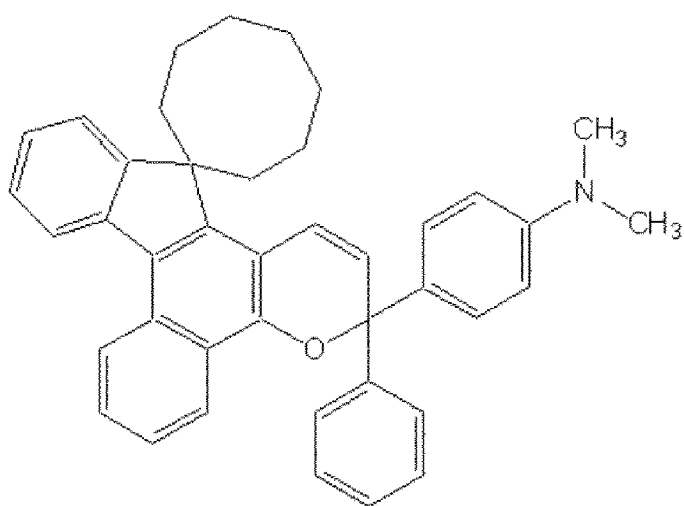
分子量 522

【化10】



分子量 547

【化1 1】

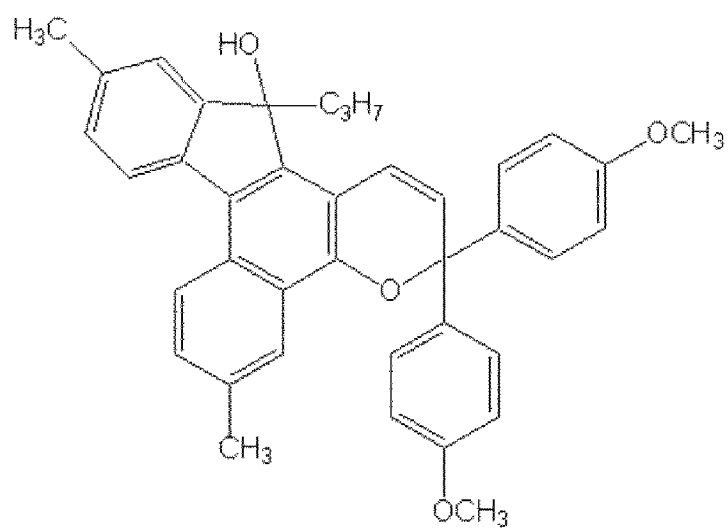


【0043】

分子量561

【0044】

【化12】

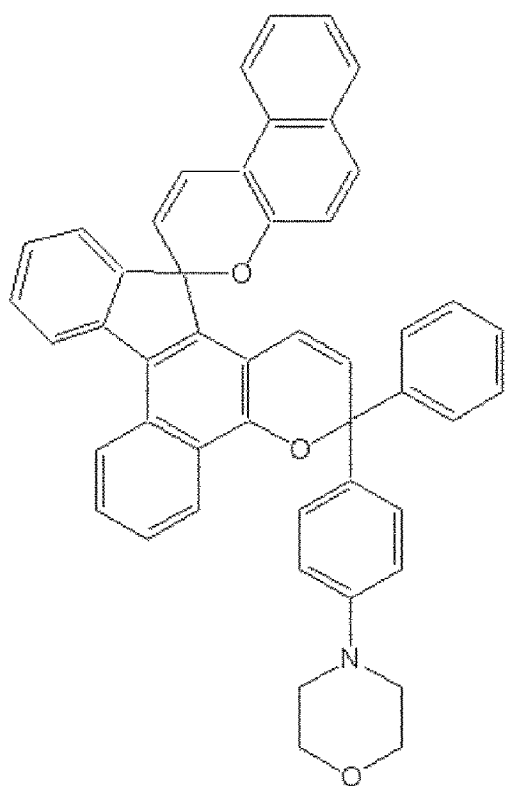


【0045】

分子量568

【0046】

【化13】

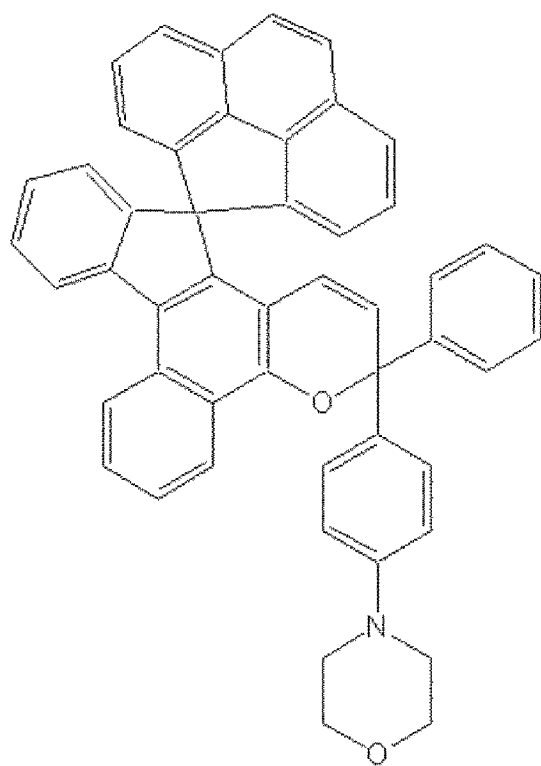


【0047】

分子量673

【0048】

【化14】



【0049】

分子量681

本発明の硬化性組成物に含まれるフォトクロミック化合物の量は、特に限定されないが、均一分散性の観点から、全重合性モノマー100重量部に対して0.001〜5重量部、特に0.01〜2重量部であるのが好適である。

【0050】

なお、上記硬化性組成物においては、本発明の効果を阻害しない範囲内で、フォトクロミック化合物の耐久性の向上、発色速度の向上、退色速度の向上や成形性の向上のために、添加剤を更に添加することもできる。好適に使用できる添加剤としては、界面活性剤、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料、香料等を挙げることができる。

【0051】

界面活性剤の添加量は、全重合性モノマー100重量部に対して0〜20重量部であるのが好適であり、酸化防止剤、ラジカル捕捉剤、紫外線安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、着色防止剤、帯電防止剤、蛍光染料、染料、顔料および香料等の添加量は、夫々全重合性モノマー100重量部に対して0〜2重量部であるのが好適である。

【0052】

上記硬化性組成物を硬化させて硬化体を製造する方法は特に限定されず、所定量の各成分を秤り取り適宜混合すればよい。混合の順序等も特に限定されない。硬化方法も特に限定されず、熱及び／又は光により硬化することができ、必要に応じて重合開始剤を使用することもできる。

【0053】

熱による硬化に用いられる重合開始剤については特に制限されないが、具体的には、ベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ト-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ト-ブチルパーオキシジカーボネート、クミルパーオキシネオデカネート、ト-ブチルパーオキシベンゾエート、ト-ブチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート類；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カーボニトリル)等のアゾ化合物等を挙げることができる。

【0054】

また、光による硬化に用いられる重合開始剤についても特に制限されないが、具体的には、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾフェノール、アセトフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-イソプロピルチオキサントン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等を挙げることができる。

【0055】

該重合開始剤の量は特に限定されないが、重合を十分に進行させ、かつ過剰な重合開始剤を硬化体中に残さないとの観点から、全重合性モノマー100重量部に対して0.001〜10重量部、特に0.01〜3重量部であるのが好適である。

【0056】

本発明の組成物を硬化させることにより得られる硬化体はフォトクロミック特性、硬度および強度(靱性)が高いと優れた特徴を有する。該硬化体は、このような優れた特徴を有

するため、光学物品特にリムレス眼鏡用のフォトクロミック性プラスチックレンズ基材として特に好適に使用できる。本発明の硬化体をこのような用途に使用する場合には、適当な形状に成型、加工されたレンズ基材をそのままレンズとして使用することもできるが、必要に応じて表面加工を施してレンズとすることもできる。即ち、シランカップリング剤やケイ素、ジルコニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ、タングステン等のゾル成分を主成分とするハードコート剤による処理、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 等の金属酸化物の薄膜の蒸着や有機高分子の薄膜の塗布による反射防止処理等を施し、レンズとすることができる。

【0057】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0058】

以下に実施例で使用した化合物の略号と名称を示す。

【0059】

1) 特定2官能モノマー

BPE100: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(m+nの平均値は2.6)

BPE200: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(m+nの平均値は4)

BPE500: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリエトキシフェニル)プロパン(m+nの平均値は10)

PDBP: 2, 2-ビス(4-メタクリロイルオキシポリプロポキシフェニル)プロパン(m+nの平均値は4)

2) 特定多官能モノマー

TMPT: トリメチロールプロパントリメタクリレート

TMPT3EO: エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート

3) その他モノマー

4PGX: テトラプロピレングリコールジメタクリレート

4G: テトラエチレングリコールジメタクリレート

M90G: 平均分子量475のメチルエーテルポリエチレングリコールメタクリレート

A200: テトラエチレングリコールジアクリレート

A400: ノナエチレングリコールジアクリレート

APG200: トリアプロピレングリコールジアクリレート

PKA5009: メトキシポリエチレングリコールアリルエーテル(n=11)

GMA: グリシジルメタクリレート

α MS: α メチルスチレン

MSD: α メチルスチレンジイマー

4) 添加剤

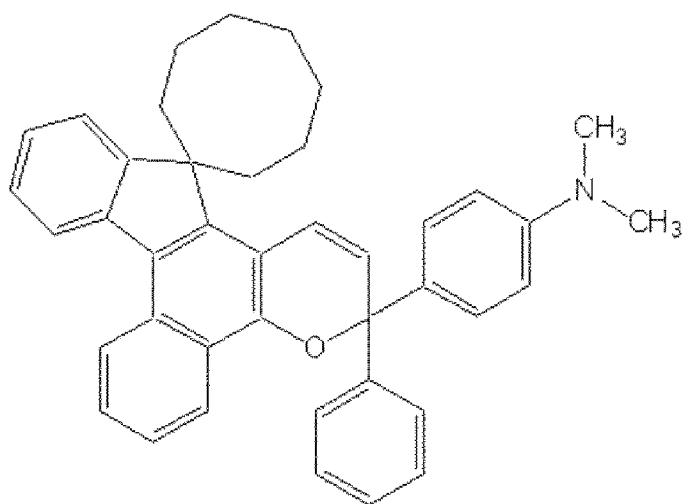
Tween20: ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート

5) フォトクロミック化合物

クロメン1: 下記構造の化合物(該化合物のエチレングリコールジメチルエーテル(EGDME)溶液における退色半減期は0.4分である。)

【0060】

【化15】

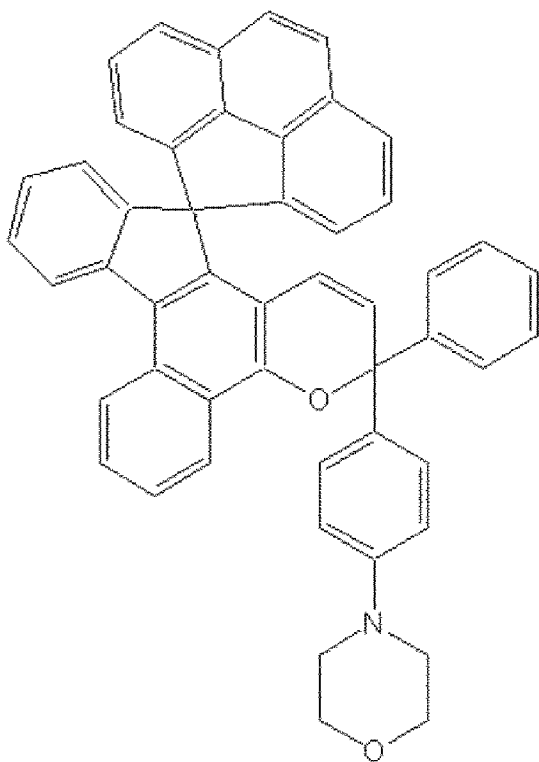


【0061】

クロメン2：下記構造の化合物（該化合物のエチレングリコールジメチルエーテル（EGDME）溶液における退色半減期は0.3分である。）

【0062】

【化16】



【0063】

6) 熱重合開始剤

パーブチルND：ト-ブチルパーオキシネオデカノエート。

【0064】

以下に、得られた硬化体のフォトクロミック特性及び強度特性の評価方法を示す。

【0065】

(1) 強度特性

得られた硬化体を用いて厚さ2mm、直径5cmφの円盤状の試験片を成形した後に該円盤状試験片の直径となる線上に周縁からそれぞれ4mmの点を中心とした直径2mmφの2つの穴をドリル加工により穿孔し、得られた2つの穿孔に夫々直径1.6mmφのステンレス製の棒を貫通せしめ、試験片を貫通した状態でこれら2本の棒を夫々引張り試験機の上下のチャックに固定し、5mm/分の速度で引張り試験を行なったときの引張り強度を測定した。

【0066】

(2) フォトクロミック特性

得られた硬化体(厚み2mm、直径5cmの円盤状)に、浜松ホトニクス製のキセノンランプL-2480(300W)SHL-100をエアロマスフィルター(コーニング社製)を介して20℃±1℃、重合体表面でのビーム強度365nm=2.4mW/cm², 245nm=24μW/cm²で120秒間照射して発色させ、前記試料のフォトクロミック特性を測定した。各フォトクロミック特性は次の方法で評価した。

【0067】

▲1▼ 最大吸収波長(λ_{max}): (株)大塚電子工業製の分光光度計(瞬間マルチチャンネルフォトディテクターMCPD1000)により求めた発色後の最大吸収波長である。該最大吸収波長は、発色時の色調に関係する。

【0068】

▲2▼ 発色濃度{ε(120)-ε(0)}: 前記最大吸収波長における、120秒間光照射した後の吸光度{ε(120)}と上記ε(0)との差。この値が高いほどフォトクロミック性が優れているといえる。

【0069】

▲3▼ 退色半減期[t_{1/2}(min.)]: 120秒間光照射後、光の照射を止めたときに、試料の前記最大波長における吸光度が{ε(120)-ε(0)}の1/2まで低下するのに要する時間。この時間が短いほど退色速度が速くフォトクロミック性が優れているといえる。

【0070】

実施例1

BPE100:50重量部、TMPT:5重量部、A200:5重量部、4G:24重量部、GMA:10重量部、αMS:5重量部、MSD:1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガスケットで構成された鋳型の中に注入した。90℃で5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。次いで得られた硬化体のフォトクロミック特性及び強度特性の評価を行なった。その結果を表1に示した。なお、表1におけるEGDME溶液の退色半減期は、同一濃度のEGDMEを調製し別途測定したものである。

【0071】

【表1】

| No | 重合硬化性組成物 | | | | 強度特性 引張強度 (Kgf) | フォトクロミック特性 | | |
|-------|------------------------|--------------------|--|--------------|-----------------------|--------------|------------------|--------------------|
| | 特定2官能モノマー (重量部) | 特定多官能モノマー (重量部) | その他モノマー (重量部) | 添加剤 (重量部) | | λmax (nm) | 発色濃度 ε1/2 (分) | E60ME中 ε1/2 (分) |
| 実施例1 | BPE100 50 | TMPT 5 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 24/5/10/5/1 | — | 33 | 588 | 1.3 | 2.0 |
| 実施例2 | BPE100/BPE500 15/10 | TMPT 5 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 49/5/10/5/1 | — | 27 | 588 | 1.3 | 2.0 |
| 実施例3 | BPE100 50 | TMPT 10 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 22/2/10/5/1 | — | 20 | 588 | 1.4 | 1.9 |
| 実施例4 | BPE100 20 | TMPT 5 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 54/5/10/5/1 | — | 27 | 588 | 1.3 | 2.0 |
| 実施例5 | BPE100/BPE500 5/30 | TMPT 5 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 39/5/10/5/1 | — | 25 | 588 | 1.3 | 2.0 |
| 実施例6 | BPE100 50 | TMPT3EO 15 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 9/10/10/5/1 | — | 34 | 588 | 1.3 | 2.2 |
| 実施例7 | FOB 50 | TMPT 5 | 4PGX/AF6200/GMA/αMS/MSD 24/5/10/5/1 | — | 30 | 592 | 1.0 | 1.7 |
| 実施例8 | BPE100 50 | TMPT 2 | 4G/A400/GMA/αMS/MSD 24/8/10/5/1 | — | 35 | 592 | 0.8 | 1.8 |
| 実施例9 | BPE200 20 | TMPT 5 | 4G/W806/GMA/αMS/MSD 44/15/10/5/1 | — | 25 | 592 | 0.9 | 1.7 |
| 実施例10 | BPE100 80 | TMPT 15 | 4G/PK45009/GMA/αMS/MSD 7/2/10/5/1 | Tween20 1 | 17 | 592 | 0.9 | 1.7 |
| 比較例1 | BPE100 50 | TMPT 20 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 9/5/10/5/1 | — | 11 | 588 | 1.4 | 1.9 |
| 比較例2 | BPE100 50 | — | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 32/2/10/5/1 | — | 35 | 592 | 0.6 | 4.2 |
| 比較例3 | BPE100 82 | TMPT 1 | A200/GMA/αMS/MSD 1/10/5/1 | — | 33 | 588 | 1.3 | 4.6 |
| 比較例4 | — | TMPT 15 | 4G/A200/GMA/αMS/MSD 64/5/10/5/1 | — | 12 | 592 | 0.7 | 1.7 |

【0072】

実施例2

BPE100:15重量部、BPE500:10重量部、TMPT:5重量部、4G:49重量部、A200:5重量部、GMA:10重量部、αMS:5重量部、MSD:1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチ

ルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入した。90℃で5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。次いで、得られた硬化体のフォトリソミック特性及び強度特性の評価を行なった。結果を表1に併せて示した。

【0073】

実施例3～10

実施例1と同様に、表1記載の重合硬化性組成物を重合し硬化体を得、得られた硬化体のフォトリソミック特性及び強度特性の評価を行なった。その結果を表1に示した。

【0074】

比較例1

BPE100:50重量部、TMPT:20重量部、4G:9重量部、A200:5重量部、GMA:10重量部、 α MS:5重量部、MSD:1重量部を十分混合した。これにクロメン1を0.03重量部、熱重合開始剤としてパーブチルNDを1重量部添加し十分に混合した。この混合液をガラスモールドとエチレン-酢酸ビニル共重合体からなるガasketで構成された鋳型の中に注入した。90℃で5時間熱重合させた後、硬化体を鋳型のガラス型から取り外した。得られた硬化体のフォトリソミック特性及び強度特性の評価結果を行い、その結果を表1に示した。

【0075】

比較例2～4

比較例1と同様に、表1記載の重合硬化性組成物を重合し硬化体を得た。得られた硬化体のフォトリソミック特性及び強度特性の評価結果を表1に示した。

【0076】

表1から、優れたフォトリソミック特性を有し、且つリムレス眼鏡に使用し得る強度を有する硬化体において、特定2官能モノマーと特定多官能モノマーを特定の割合で配合することにより、優れたフォトリソミック特性を有し、且つ、リムレス眼鏡に使用し得る強度を確保したハードコート層形成硬化体を得られることが分かる。一方、特定2官能モノマー及び特定多官能モノマーの配合割合が本発明で規定する範囲から外れる場合には、十分なフォトリソミック特性が得られないか、若しくは強度の低下がみられ、結果としてリムレス眼鏡に使用することができないという問題を生じる。

【0077】

【発明の効果】

本発明の重合硬化性組成物は、退色速度が速いという優れたフォトリソミック特性を示し、しかも硬度や耐熱性は実用的レベルであり、更にリムレス眼鏡に使用できる十分な耐穿孔加工強度をも兼ね備える硬化体を与えるという特徴を有する。

Fターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AC07 AC09 AJ08 AJ09 BA05 BA09 BA24
BA26 BA27 BA28
4J100 AL63Q AL66P AL67Q BA02P BA02Q BA03Q BA06Q BA08Q BC43P CA04
JA33